

09.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

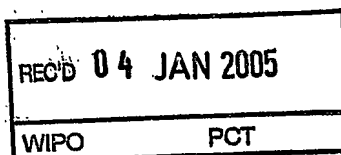
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 7 4 1 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 7 4 1 3]

出 願 人 根 本 特 殊 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

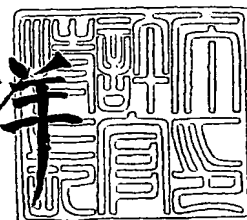


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P031106002
【提出日】 平成15年11月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09K 11/64
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都杉並区上荻 1 - 1 5 - 1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内
 【氏名】 平田 米一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都杉並区上荻 1 - 1 5 - 1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内
 【氏名】 坂口 朋也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都杉並区上荻 1 - 1 5 - 1 丸三ビル 根本特殊化学株式会社内
 【氏名】 竹内 信義
【特許出願人】
 【識別番号】 390031808
 【氏名又は名称】 根本特殊化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100118315
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 黒田 博道
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 126425
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0204398

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

SrAl₂O₄で表される化合物を母結晶にすると共に、
賦活剤としてユーロピウム (Eu) を添加し、
共賦活剤としてジスプロシウム (Dy) を添加する蓄光性蛍光体であって、
ユーロピウム (Eu) の添加量は、ストロンチウム (Sr) とユーロピウム (Eu) と
ジスプロシウム (Dy) のモル数の合計に対するモル%で1.5%を超え5%以下であり、
ジスプロシウム (Dy) の添加量は、ユーロピウム (Eu) に対するモル比で $0.4 \leq Dy/Eu \leq 2$ であり、
アルミニウム (Al) の割合は、ストロンチウム (Sr) とユーロピウム (Eu) とジ
スプロシウム (Dy) のモル数の合計に対して、モル比で2.02以上2.4以下である
ことを特徴とした蓄光性蛍光体。

【請求項 2】

アルミニウム (Al) 化合物と、ストロンチウム (Sr) 化合物と、
ユーロピウム (Eu) 化合物と、ジスプロシウム (Dy) 化合物と、
を各元素が下記のモル比になるように混合し、還元雰囲気中にて焼成し、その後冷却、
粉碎することを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法。
 $0.015 < Eu / (Sr + Eu + Dy) \leq 0.05$ 、
 $0.4 \leq Dy / Eu \leq 2$ 、
 $2.02 \leq Al / (Sr + Eu + Dy) \leq 2.4$

【請求項 3】

原料中に、フラックスとしてホウ素化合物を添加し焼成することを特徴とする請求項 2
記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】蓄光性蛍光体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は蓄光性蛍光体、特に低照度で励起されたときに、優れた残光特性を有する蓄光性蛍光体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に蛍光体の残光時間は極めて短く、外部刺激を停止すると速やかにその発光は減衰するが、まれに紫外線等で刺激した後その刺激を停止した後もかなりの長時間（数10分から数時間）に渡り残光が肉眼で認められるものがあり、これらを通常の蛍光体とは区別して蓄光性蛍光体あるいは燐光体と呼んでいる。

この蓄光性蛍光体としては、 $\text{CaS}:\text{Bi}$ （紫青色発光）、 $\text{CaSrS}:\text{Bi}$ （青色発光）、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ （緑色発光）、 $\text{ZnCdS}:\text{Cu}$ （黄色～橙色発光）等の硫化物蛍光体が知られているが、これらのいずれの硫化物蛍光体も、化学的に不安定であったり、耐光性に劣ったり、またこの硫化亜鉛系蛍光体を夜光時計に用いる場合であっても、肉眼でその時刻を認識可能な残光時間は約30分から2時間程度であるなど実用面での問題点が多かった。

【0003】

そこで、出願人は、市販の硫化物系蛍光体に比べて遥かに長時間の残光特性を有し、更には化学的にも安定であり、かつ長期にわたり耐光性に優れる蓄光性蛍光体として、 $\text{MA1}_2\text{O}_4$ で表わされる化合物で、Mは、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にした蓄光性蛍光体を発明し、特許を取得した（特許文献1参照。）。

この特許文献1のアルミン酸塩系蓄光性蛍光体の発明により、従来の硫化物系蛍光体に比べて遥かに長時間の残光特性を有し、さらには酸化物系であることから化学的にも安定であり、かつ耐光性に優れる、様々な用途に適用可能な長残光の蓄光性蛍光体を提供することが可能となった。

【特許文献1】特許第2543825号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、さらなる市場ニーズ、特に自動車トランクの脱出用リリースハンドルや地下鉄、トンネル、船舶、航空機内などにおける避難誘導用安全標識など、低照度環境において使用するセーフティ用途のニーズが高まっており、より低照度での励起条件において、高い残光輝度特性が要求されてきている。

例えば、UL規格の“UL924” Emergency Lighting and Power Equipment”においては、5 f t - c（約54 lx）で60分間励起という低照度条件が定められており、またISO規格の“ISO15370:2001” Ships and marine technology · Low-location lighting on passenger ships · Arrangement”においては、25 lxで24時間励起という低照度条件が定められている。

【0005】

本発明は、このような現状に鑑みなされたもので、低照度の励起条件でも、従来の同種のアルミン酸ストロンチウム系蓄光性蛍光体に比べて優れた残光輝度特性、特に初期の残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体およびその製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで、本発明者は、前述の現状に鑑み、特許文献1のアルミン酸ストロンチウム系蓄光性蛍光体において、賦活剤であるユウロピウム（Eu）と共賦活剤であるジスプロシウム（Dy）の添加量の最適化をはかり、さらに、母結晶の構成元素であるストロンチウム

(Sr)、アルミニウム(Al)の構成比の最適化をはかることにより、特に低照度で励起した時に、従来のアルミン酸ストロンチウム系蓄光性蛍光体と比べて、残光輝度特性に優れた蓄光性蛍光体を見出した。

請求項1記載の蓄光性蛍光体は、 SrAl_2O_4 で表される化合物を母結晶にすると共に、賦活剤としてユーロピウム(Eu)を添加し、共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)を添加しており、ユーロピウム(Eu)の添加量は、ストロンチウム(Sr)とユーロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下であり、ジスプロシウム(Dy)の添加量はユーロピウム(Eu)に対するモル比で $0.4 \leq \text{Dy}/\text{Eu} \leq 2$ であり、アルミニウム(Al)の割合は、ストロンチウム(Sr)とユーロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.02以上2.4以下であることを特徴としている。

【0007】

そして、まず賦活剤としてユーロピウム(Eu)をストロンチウム(Sr)とユーロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下添加し、共賦活剤としてジスプロシウム(Dy)をユーロピウム(Eu)に対するモル比で $0.4 \leq \text{Dy}/\text{Eu} \leq 2$ 添加したことで、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユーロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ増大し、最適化がはかれることにより、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を示す。

さらに、アルミニウム(Al)の割合を、ストロンチウム(Sr)とユーロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.0を超え2.4以下とすると、アルミニウムの割合を化学量論比である2.0より増加させ2.02以上とすることにより、結晶構造に歪みが生じトラップが形成されやすくなるため、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べさらに優れた残光輝度特性を示す。

【0008】

ここで、まず賦活剤としてのユーロピウムの添加量が、ストロンチウム(Sr)とユーロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%以下の場合では、ユーロピウムの添加量が少なく、初期残光輝度特性が十分に得られないため、従来の蓄光性蛍光体と同等か、それ以下の残光輝度特性となり好ましくない。さらに、5%を超える場合では、濃度消光により全体的に残光輝度が低下するため、低照度条件での初期残光輝度特性も低下する。よって、ユーロピウムの添加量は、1.5%を超え5%以下が最適である。

そして、共賦活剤としてのジスプロシウムの添加量が、ユーロピウムに対するモル比で0.4未満、すなわち $\text{Dy}/\text{Eu} < 0.4$ の場合では、優れた初期残光輝度特性を得るためには、残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量がユーロピウムの添加量に対して充分ではないため、望ましい初期残光輝度特性が得られない。また、ジスプロシウムの添加量が、ユーロピウムに対するモル比で2を超える、すなわち $2 < \text{Dy}/\text{Eu}$ の場合では、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユーロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ減少するため、蛍光輝度特性や初期残光輝度特性が低下し、望ましい初期残光輝度特性が得られない。

【0009】

そのため、賦活剤としてのユーロピウムの添加量は、ストロンチウム(Sr)とユーロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対するモル%で1.5%を超え5%以下であり、さらに共賦活剤としてのジスプロシウムの添加量は、ユーロピウムに対するモル比で $0.4 \leq \text{Dy}/\text{Eu} \leq 2$ であることで、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた初期残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体を得られる。

また、アルミニウム(Al)の割合を、ストロンチウム(Sr)とユーロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル比で2.02未満、すなわち

$Al / (Sr + Eu + Dy) < 2.02$ とした場合には、化学量論比である 2.0 とほぼ等しいかそれ以下であるため、その残光輝度特性は従来の蓄光性蛍光体と同等か、または低下する。また、同じくモル比で 2.4 を超える、すなわち $2.4 < Al / (Sr + Eu + Dy)$ とした場合には、副生成物の発生する割合が増加するとともに輝度が低下するため好ましくない。

【0010】

そのため、アルミニウム (Al) の割合を、ストロンチウム (Sr) とユーロピウム (Eu) とジスプロシウム (Dy) のモル数の合計に対して、モル比で 2.02 以上 2.4 以下としたことで、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べさらに優れた残光輝度特性を有する蓄光性蛍光体が得られる。

請求項 2 に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法は、アルミニウム (Al) 化合物と、ストロンチウム (Sr) 化合物と、ユーロピウム (Eu) 化合物と、ジスプロシウム (Dy) 化合物とを各元素が下記のモル比になるように混合し、還元雰囲気中にて焼成し、その後冷却、粉碎したことを特徴としている。そして、下記の配合比にて還元雰囲気中で焼成し、その後冷却、粉碎することにより、低照度励起条件による初期残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べより優れた残光輝度特性を有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体を製造できる。

$$0.015 < Eu / (Sr + Eu + Dy) \leq 0.05、$$

$$0.4 \leq Dy / Eu \leq 2、$$

$$2.02 \leq Al / (Sr + Eu + Dy) \leq 2.4$$

請求項 3 に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法は、請求項 2 に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法において、原料中に、フラックスとしてホウ素化合物を添加し焼成することを特徴としている。そして、原料中に、フラックスとしてホウ素化合物を添加し焼成することで、低い焼成温度でも優れたアルカリ土類金属元素アルミン酸塩蓄光性蛍光体を製造できる。なお、ホウ素化合物としては例えばホウ酸 (H_3BO_3) が好適に用いられるが、ホウ酸に限らずホウ素化合物であれば同様の効果が得られる。また、添加するホウ素化合物の量としては、原料の総質量に対して 0.01 ~ 10 % 程度添加するのが良く、より好ましくは、0.5 ~ 3 % 程度である。

【0011】

ここで、添加するホウ素化合物の量が、原料の総質量に対して 10 % を超える場合では、焼成物が硬く焼結してしまうため、粉碎が困難となり、また粉碎による輝度の低下がおこってしまう。このため、添加するホウ素化合物の量は原料の総質量に対して 0.01 ~ 10 % が好ましい。

【発明の効果】

【0012】

請求項 1 に記載の蓄光性蛍光体によれば、 $SrAl_2O_4$ で表される化合物を母結晶にすると共に、賦活剤としてユーロピウム (Eu) を添加し、共賦活剤としてジスプロシウム (Dy) を添加し、ユーロピウム (Eu) の添加量を、ストロンチウム (Sr) とユーロピウム (Eu) とジスプロシウム (Dy) のモル数の合計に対して、モル%で 1.5 % を超え 5 % 以下とし、ジスプロシウム (Dy) の添加量をユーロピウム (Eu) に対するモル比で $0.4 \leq Dy / Eu \leq 2$ とし、アルミニウム (Al) の割合を、ストロンチウム (Sr) とユーロピウム (Eu) とジスプロシウム (Dy) のモル数の合計に対して、モル比で 2.02 以上 2.4 以下としたことで、蛍光輝度特性ないしは初期残光輝度特性に寄与するユーロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量に比べ増大し最適化がはかられ、またアルミニウムの割合を化学量論比である 2.0 より増加させ 2.02 以上とすることにより、結晶構造に歪みが生ずるため、低照度励起条件による残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べ優れた残光輝度特性を得ることができる。

請求項2に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法によれば、アルミニウム (Al) 化合物と、ストロンチウム (Sr) 化合物と、ユウロピウム (Eu) 化合物と、ジスプロシウム (Dy) 化合物とを各元素が下記のモル比になるように混合し、雰囲気中で焼成し、その後冷却、粉碎することにより、低照度励起条件による残光輝度特性が向上し、従来の蓄光性蛍光体に比べより優れた残光輝度特性を有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体を製造できる。

$$0.015 < \text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 0.05,$$

$$0.4 \leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2,$$

$$2.02 \leq \text{Al} / (\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.4$$

請求項3に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法によれば、請求項2に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蓄光性蛍光体の製造方法において、原料中に、フラックスとしてホウ素化合物を添加し焼成することにより、低い焼成温度でも優れたアルカリ土類金属元素アルミン酸塩蓄光性蛍光体を製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の一実施の形態における蓄光性蛍光体を製造する工程を説明する。

まず、ストロンチウム (Sr) の原料として炭酸ストロンチウム (SrCO_3) に、賦活剤としてのユウロピウム (Eu) の原料として酸化ユウロピウム (Eu_2O_3) を添加し、共賦活剤としてのジスプロシウム (Dy) の原料として酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3) を添加する。このときのユウロピウム (Eu) の添加量は、ストロンチウムとユウロピウムとジスプロシウムのモル数の合計に対するモル%で1.5%を超え5%以下であり、ジスプロシウム (Dy) の添加量は、ユウロピウム (Eu) に対するモル比で0.4以上2以下である。さらに、アルミニウム (Al) の原料として例えばアルミナ (Al_2O_3) をストロンチウム、ユウロピウムおよびジスプロシウムのモル数の和に対して、アルミニウムのモル比で2.02以上2.4以下になるように加え、フラックスとしてのホウ素化合物として例えばホウ酸 (H_3BO_3) を原料の総質量に対して0.01~10%程度添加し、ボールミル等を用いて十分に混合する。この混合物を還元雰囲気中例えば窒素-水素混合ガス気流中で、例えば約1300℃から1500℃の焼成温度で、約1時間から6時間の間焼成を行い、その後室温まで約1時間から6時間かけて冷却する。得られた焼成物を粉碎し篩分して、所定の粒径の蓄光性蛍光体を得る。

【0014】

なおこのとき、添加する賦活剤としてのユウロピウム (Eu) の添加量とは、ストロンチウム (Sr) と賦活剤ユウロピウム (Eu) と共賦活剤ジスプロシウム (Dy) の各々の元素のモル数の合計に対するモル%で表され、例えばストロンチウムにユウロピウムを3モル%添加、ジスプロシウムを1.5モル%添加する場合は、ストロンチウム元素が0.955モル、ユウロピウム元素が0.03モル、ジスプロシウム元素が0.015モルとなるように、各々の元素の化合物を配合する。これにより、各々の元素のモル数の合計1に対して、ユウロピウムの量はモル%で3%となる。

また、上記実施の形態では、フラックスとしてホウ素化合物を用いて焼成したが、焼成温度が反応に要する温度に対して十分に高温であれば、例えば1450℃程度であれば、フラックスを用いずに焼成してもよく、この場合得られた焼成物の凝集は弱く、粉碎が容易となるため、粉碎による輝度低下を低減できる。

【実施例】

【0015】

次に、上記一実施の形態の実施例を説明する。

まず始めに、ユウロピウム (Eu) およびジスプロシウム (Dy) の添加量と、初期残光輝度特性との関係を説明する。

まず、ストロンチウム (S r) の原料として炭酸ストロンチウム (SrCO_3) 143.20 g (0.97 モル) に、賦活剤としてのユウロピウムの原料として酸化ユウロピウム (Eu_2O_3) を 3.52 g (Eu として 0.02 モル) 添加し、共賦活剤としてのジスプロシウム (Dy) の原料として酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3) を 1.86 g (Dy として 0.01 モル) 添加し、さらにアルミニウム原料としてのアルミナ (Al_2O_3) を 117.26 g (Al として 2.3 モル、すなわち $\text{Al} / (\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy}) = 2.3$) 加え、さらにフラックスとしてのホウ素 (B) 化合物としてホウ酸 (H_3BO_3) を 3.2 g (すなわち原料に対して 1.2 質量%) 添加し、ボールミルを用いて十分に混合する。この混合物を還元雰囲気中として窒素 97% - 水素 3% 混合ガス気流中で、1350℃の焼成温度で 4 時間焼成を行い、その後室温まで約 1 時間かけて冷却する。得られた焼成物を粉碎し篩分し #250 メッシュを通過したものを蓄光性蛍光体の試料 1 - (3) とした。この試料 1 - (3) は、ストロンチウム、ユウロピウム、ジスプロシウムの合計に対するユウロピウムの添加量が 2 モル%、同じくジスプロシウムの添加量が 1 モル%であり、ユウロピウムに対するジスプロシウムのモル比、すなわち Dy / Eu は 0.5 である。また、アルミニウムのモル比、すなわち $\text{Al} / (\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy})$ は、化学量論比 2.0 を超えた 2.3 である。

【0016】

同様にして、ユウロピウムに対するジスプロシウムのモル比、すなわち Dy / Eu を 0.5 に固定して、ストロンチウム (S r) とユウロピウム (E u) とジスプロシウム (D y) のモル数の合計に対するユウロピウムの添加量を表 1 に示すように 0.01 から 0.07 の範囲で変化させた蓄光性蛍光体を作成し、それぞれ試料 1 - (1)、試料 1 - (2)、試料 1 - (4) ないし試料 1 - (6) として得た。さらに、比較例としては、従来のアルミン酸塩系蓄光性蛍光体として、特許文献 1 の実施形態の一つである蓄光性蛍光体「N 夜光」G-300M (根本特殊化学株式会社製) を比較例 1 とした。

【0017】

【表 1】

条件	$(\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy}) = 1 \text{ モル}$ $\text{Al} / (\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy}) : 2.3$ (比較例 1 は 2.0)		
試料	$\text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy})$ (モル比)	$\text{Dy} / (\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy})$ (モル比)	Dy / Eu
試料 1 - (1)	0.01	0.005	0.5
試料 1 - (2)	0.015	0.0075	0.5
試料 1 - (3)	0.02	0.01	0.5
試料 1 - (4)	0.03	0.015	0.5
試料 1 - (5)	0.05	0.025	0.5
試料 1 - (6)	0.07	0.035	0.5

次に、これら試料 1 - (1) ないし試料 1 - (6) および比較例 1 の残光輝度特性を調べた。各試料粉末をアルミニウム製試料容器に充填し、あらかじめ暗所にて 120℃ で約 2 時間加熱することで残光を消去した後、色温度が 4200 K である蛍光ランプにより 54 lx の明るさで 60 分間励起、すなわち低照度条件で励起し、その後の残光を輝度計 (色度輝度計 BM-5A トプコン株式会社製) を用いて計測した。その結果を、比較例 1 の残光輝度を 1 とした場合の相対輝度として表 2 に示す。

【0018】

【表 2】

励起条件	F L (4200K)、54lx、60分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例1=1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
試料1-(1)	1.30	1.16	1.09	0.87	0.76
試料1-(2)	1.44	1.29	1.21	1.02	0.95
試料1-(3)	1.45	1.33	1.27	1.07	1.00
試料1-(4)	1.54	1.42	1.36	1.20	1.12
試料1-(5)	1.45	1.33	1.27	1.07	1.00
試料1-(6)	1.30	1.05	0.87	0.66	0.49

これら表2に示す結果より、試料1-(3)ないし試料1-(5)すなわちユウロピウムの添加量が2モル%ないし5モル%の条件において比較例1に比べて残光輝度特性、特に初期の5分後の残光輝度特性が、比較例1に比べていずれも1.4倍以上と優れており、さらに90分後の残光輝度特性が比較例1以上となっていることがわかる。さらに、試料1-(4)すなわちユウロピウムの添加量が3モル%の条件において、5分後の残光輝度特性が比較例1と比べて1.5倍以上、10分後の残光輝度特性が比較例1と比べて1.4倍以上となっており、より好ましい。

【0019】

しかし、試料1-(6)すなわちユウロピウムの添加量が5モル%を超え7モル%の条件では、濃度消光により輝度全体が低下している。

また、試料1-(2)すなわちユウロピウムの添加量が1.5モル%の条件では、5分後の残光輝度特性が比較例1に比べて1.44倍と好ましいものの、90分後の残光輝度特性が比較例1に比べて0.95倍となっており、比較例1を僅かに下回っている。

さらに、試料1-(1)すなわちユウロピウムの添加量が1モル%の条件では、輝度全体が低下するとともに、特に90分後の残光輝度特性が比較例1に比べて0.76倍となっている。

【0020】

これらの結果より、低照度条件で励起した場合において、ユウロピウムに対するジスプロシウムの比を0.5に固定したとき、ユウロピウムの添加量が1.5モル%を超え5モル%以下である場合において、従来例に比べ優れた残光輝度特性となることがわかる。

次に、ジスプロシウムとユウロピウムの添加量の比(Dy/Eu)を変化させた場合の、初期残光輝度特性の変化を説明する。

表2に示す結果より好適であった試料1-(4)の条件、すなわちストロンチウム、ユウロピウムおよびジスプロシウムの合計に対するユウロピウムの添加量が3モル%、ユウロピウムに対するジスプロシウムの比(Dy/Eu)が0.5である条件を中心に、ユウロピウムの添加量を3モル%に固定し、 Dy/Eu の値を表3に示すように0.1から2.5の範囲でそれぞれ変化させて、その他の条件は試料1-(3)と同様な製造条件にて蓄光性蛍光体を作成し、それぞれ試料1-(7)ないし試料1-(14)として得た。

【0021】

【表 3】

試料	(S r + E u + D y) = 1 モル A l / (S r + E u + D y) : 2. 3		
	E u / (S r + E u + D y) (モル比)	D y / (S r + E u + D y) (モル比)	D y / E u
試料1-(7)	0. 0 3	0. 0 0 3	0. 1
試料1-(8)	0. 0 3	0. 0 0 6	0. 2
試料1-(9)	0. 0 3	0. 0 0 9	0. 3
試料1-(10)	0. 0 3	0. 0 1 2	0. 4
試料1-(4)	0. 0 3	0. 0 1 5	0. 5
試料1-(11)	0. 0 3	0. 0 3	1
試料1-(12)	0. 0 3	0. 0 4 5	1. 5
試料1-(13)	0. 0 3	0. 0 6	2
試料1-(14)	0. 0 3	0. 0 7 5	2. 5

これら試料 1-(7) ないし試料 1-(14) について、試料 1-(1) と同様に、低照度条件 (4200 K 蛍光ランプ / 54 lx / 60 分間) で励起し残光輝度特性を調べた。その結果を、比較例 1 および試料 1-(4) とともに、比較例 1 の残光輝度を 1 とした場合の相対輝度として表 4 に示す。

【0022】

【表 4】

励起条件	F L (4200K)、5 4 1 x、6 0 分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例 1 = 1.0 として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例 1	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0
試料 1-(7)	1. 1 4	0. 9 2	0. 7 8	0. 5 1	0. 4 1
試料 1-(8)	1. 2 7	1. 0 1	0. 9 1	0. 6 6	0. 5 2
試料 1-(9)	1. 3 4	1. 1 9	1. 1 2	0. 9 1	0. 8 0
試料 1-(10)	1. 4 4	1. 3 0	1. 2 7	1. 1 0	1. 0 3
試料 1-(4)	1. 5 4	1. 4 2	1. 3 6	1. 2 0	1. 1 2
試料 1-(11)	1. 5 0	1. 3 8	1. 3 4	1. 1 3	1. 1 2
試料 1-(12)	1. 5 0	1. 3 6	1. 3 2	1. 1 4	1. 1 1
試料 1-(13)	1. 5 0	1. 3 8	1. 3 4	1. 1 3	1. 1 2
試料 1-(14)	1. 2 7	1. 1 5	1. 1 2	0. 9 3	0. 8 9

これら、表 4 に示す結果より、試料 1-(10) ないし試料 1-(13) すなわちユウロピウムに対するジスプロシウムの比が 0.4 ないし 2 の範囲において比較例 1 に比べて残光輝度特性、特に初期の 5 分後の残光輝度特性が、比較例 1 に比べていずれも 1.4 倍以上と優れることがわかる。さらに、試料 1-(4)、試料 1-(11) ないし試料 1-(13) すなわちユウロピウムに対するジスプロシウムの比が 0.5 以上 2 以下の範囲において、例えば 5 分後の残光輝度特性が比較例 1 に比べていずれも約 1.5 倍以上と、より好ましい優れた残光輝度特性を有していることがわかる。しかし、試料 1-(7) ないし試料 1-(9) すなわちユウロピウムに対するジスプロシウムの比が 0.1 以上 0.3 以下では残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの添加量がユウロピウムに比べて少なすぎるため、残光輝度特性が低下してしまう。また試料 1-(14) すなわちユウロピウムに対するジスプロシウムの比が 2.5 では、蛍光輝度および初期残光輝度に寄与するユウロピウムの添加量が残光輝度特性に寄与するジスプロシウムの量に比べて少なくなるため、初期の残光輝度特性が低下してしまう。

【0023】

これらの結果より、低照度条件で励起した場合において、ユウロピウムの添加量を 3 モル % に固定したとき、ジスプロシウムとユウロピウムの比 (Dy/Eu) が 0.4 以上 2.0 以下において、従来例に比べ優れた残光輝度特性となることがわかる。また、ユウロピウムの添加量を 1.5 % ないし 5 % としても同様の効果が得られることを確認した。

さらに、上記測定において最も好適であった試料 1-(4) すなわちユウロピウムの添加量が 3 %、ジスプロシウムの添加量が 1.5 % である蓄光性蛍光体を、上記比較例 1 とともに低照度条件で励起するのではなく、通常光の条件下の一例として D_{65} 標準光源により 400 lx の明るさで 20 分間励起し、同様に残光輝度特性を測定した。その結果を、比較例 1 の残光輝度を 1 とした場合の相対輝度として表 5 に示す。

【0024】

【表 5】

励起条件	D ₆₅ 標準光源、400 lx、20分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例1=1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
試料1-(4)	1.20	1.19	1.12	1.04	1.01

これら、表5に示す結果より、試料1-(4)の蓄光性蛍光体をD₆₅標準光源にて400 lxの明るさで20分間励起した場合において、比較例1と比べて残光輝度特性の向上が見られた。しかし、その効果は例えば励起5分後の残光輝度において、比較例1の1.2倍程度であり、同一試料を低照度条件(4200 K蛍光ランプ/54 lx/60分間)で励起した場合(表2参照)の励起5分後の残光輝度が、比較例1の1.54倍という顕著な効果と比べると、小さな効果に留まっている。このことより、少なくとも試料1-(4)の蓄光性蛍光体は、通常光による励起条件(例えばD₆₅標準光源/400 lx/20分間)よりも、低照度条件(例えば4200 K蛍光ランプ/54 lx/60分間)において、より優れた残光輝度特性を有することがわかる。同様に通常光励起条件で、試料1-(2)、試料1-(3)、試料1-(10)ないし試料1-(13)の蓄光性蛍光体について確認したところ、試料1-(4)と同様の傾向があることが確認された。

以上、試料1-(1)ないし試料1-(14)の残光輝度測定結果より、ユーロピウム(Eu)の添加量をストロンチウム(Sr)とユーロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)のモル数の合計に対して、モル%で1.5%を超え5%以下とし、ジスプロシウム(Dy)の添加量をユーロピウム(Eu)に対するモル比で $0.4 \leq Dy/Eu \leq 2$ とすることにより、従来の蓄光性蛍光体に比べ、特に低照度条件で励起した場合において優れた残光輝度特性、特に初期残光輝度特性を有することがわかり、従来にない新たな特性を備えていることがわかる。

次に、SrAl₂O₄で表される化合物を母結晶にする場合における、ストロンチウム(Sr)とユーロピウム(Eu)とジスプロシウム(Dy)とのモル数の合計に対するアルミニウム(Al)のモル比と、残光輝度特性について説明する。

【0025】

ストロンチウム(Sr)の原料として炭酸ストロンチウム(SrCO₃) 140.99 g (0.955モル)に、賦活剤としてのユーロピウムの原料として酸化ユーロピウム(Eu₂O₃)を5.28 g (Euとして0.03モル)添加し、共賦活剤としてのジスプロシウム(Dy)の原料として酸化ジスプロシウム(Dy₂O₃)を2.80 g (Dyとして0.015モル)添加し、さらにアルミニウム原料としてのアルミナ(Al₂O₃)を104.51 g (Alとして2.05モル、すなわち $Al/(Sr+Eu+Dy)=2.05$)に加え、さらにフラックスとしてのホウ素(B)化合物としてホウ酸(H₃BO₃)を3.0 g (すなわち原料に対して1.2質量%)添加し、ボールミルを用いて十分に混合する。この混合物を還元雰囲気中として窒素97%-水素3%混合ガス気流中で、1350℃の焼成温度で4時間焼成を行い、その後室温まで約1時間かけて冷却する。得られた焼成物を粉碎し篩分し#250メッシュを通過したものを蓄光性蛍光体の試料2-(3)とした。この試料2-(3)は、ストロンチウム、ユーロピウム、ジスプロシウムの合計に対するユーロピウムの添加量が3モル%、同じくジスプロシウムの添加量が1.5モル%であり、ユーロピウムに対するジスプロシウムのモル比、すなわち Dy/Eu は0.5である。また、アルミニウムのモル比、すなわち $Al/(Sr+Eu+Dy)$ は、化学量論比2.0を超えた2.

0.5である。

【0026】

同様に、アルミニウムのモル比、すなわち $Al / (Sr + Eu + Dy)$ を表6に示すように2.0から2.6の範囲で変化させた蓄光性蛍光体を作成し、それぞれ試料2-(1)、試料2-(2)、試料2-(4)ないし試料2-(8)として得た。なお、試料2-(6)すなわちアルミニウムのモル比が2.4の試料についてCu管球を用いた粉末X線回折分析を行い、回折図形を得た。これを図1に示す。

【0027】

【表6】

条件	Eu = 3モル%、Dy = 1.5モル% (対Sr+Eu+Dy)
試料	$Al / (Sr + Eu + Dy)$
試料2-(1)	2.0
試料2-(2)	2.02
試料2-(3)	2.05
試料2-(4)	2.1
試料2-(5)	2.2
試料1-(4)	2.3
試料2-(6)	2.4
試料2-(7)	2.5
試料2-(8)	2.6

次に、これら試料2-(1)ないし試料2-(8)について、試料1-(1)と同様に、低照度条件(4200K蛍光ランプ/54lx/60分間)で励起し、残光輝度特性を調べた。その結果を、アルミニウムのモル比が2.3である他は同一条件である試料1-(4)とともに、前記比較例1の残光輝度を1とした場合の相対輝度として表7に示す。

【0028】

【表 7】

励起条件	F L (4200K)、541x、60分間				
試料	残光輝度特性(相対値、比較例1=1.0として)				
	5分後	10分後	20分後	60分後	90分後
比較例 1	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0	1. 0 0
試料2-(1)	1. 4 8	1. 3 2	1. 2 1	1. 0 2	0. 9 2
試料2-(2)	1. 6 0	1. 4 6	1. 3 4	1. 1 5	1. 0 7
試料2-(3)	1. 6 9	1. 5 5	1. 4 6	1. 2 7	1. 1 8
試料2-(4)	1. 6 8	1. 5 1	1. 4 2	1. 2 5	1. 1 6
試料2-(5)	1. 6 0	1. 4 6	1. 3 8	1. 2 2	1. 1 4
試料1-(4)	1. 5 4	1. 4 2	1. 3 6	1. 2 0	1. 1 2
試料2-(6)	1. 4 3	1. 3 3	1. 3 0	1. 1 4	1. 0 8
試料2-(7)	1. 3 7	1. 2 9	1. 2 1	1. 0 6	1. 0 1
試料2-(8)	1. 2 8	1. 2 1	1. 1 4	1. 0 0	0. 9 4

この表 7 に示す結果より、試料 2-(2) ないし試料 2-(6) すなわちアルミニウムのモル比が 2. 02 ないし 2. 4 において、比較例 1 に比べ残光輝度特性、特に 5 分後の初期残光輝度特性が比較例 1 と比べていずれも 1. 4 倍以上と優れており、かつ 90 分後の残光輝度特性が比較例 1 を上回っていることがわかる。さらに、試料 2-(2) ないし試料 2-(5) (アルミニウムのモル比が 2. 02 ないし 2. 2) において、特に 5 分後の初期残光輝度が比較例 1 の 1. 6 倍以上と、より好ましい優れた残光輝度特性を有していることがわかる。これらは、アルミニウムのモル比が 2. 0 を超え 2. 02 以上となることで、結晶中に好適な歪みが生じることによるものと考えられる。しかし、試料 2-(1) (アルミニウムのモル比が 2. 0) では、例えば 90 分後の残光輝度特性が比較例 1 を下回り、また試料 2-(7) (アルミニウムのモル比が 2. 5) では、5 分後の残光輝度が 1. 37 倍とわずかに低下がみられ、さらに試料 2-(8) (アルミニウムのモル比が 2. 6) では、全体的に残光輝度の低下がみられる。これは、アルミニウムのモル比が増加することによって、副生成物として例えば SrAl_2O_4 以外のアルミン酸塩などの生成が増加してくるためであると考えられる。

【0029】

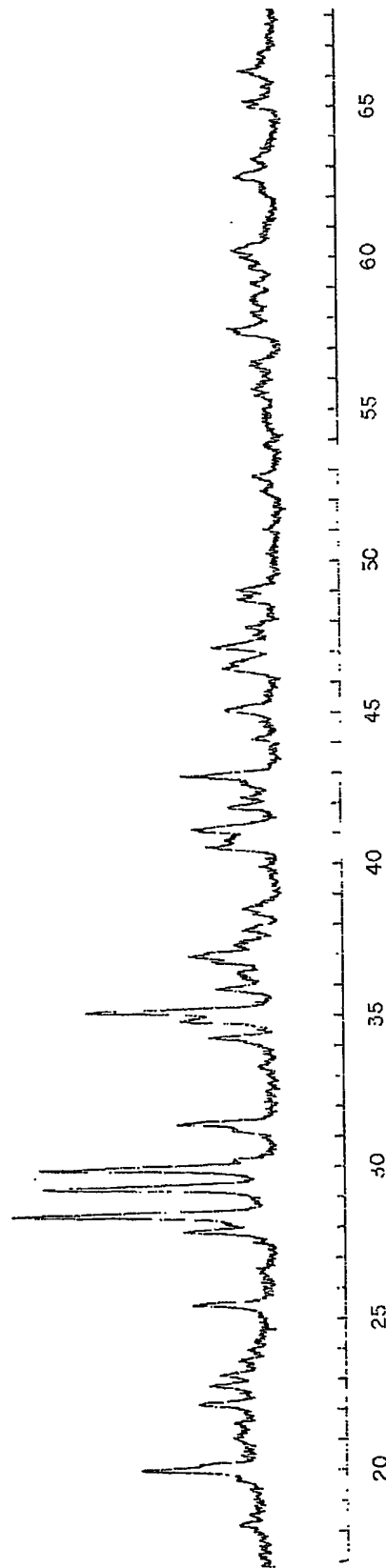
このことより、 SrAl_2O_4 で表わされる化合物を母結晶にする場合、ストロンチウムとユウロピウムとジスプロシウムとのモル数の合計に対するアルミニウムのモル比、すなわち $\text{Al}/(\text{Sr}+\text{Eu}+\text{Dy})$ が 2. 02 以上 2. 4 以下のとき、優れた残光輝度特性をもつ蓄光性蛍光体となることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】 資料 2-(6) の粉末 X 線回折分析図形である。

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【課題】 低照度の励起条件でも、従来の同種のアルミン酸ストロンチウム系蓄光性蛍光体に比べて優れた残光輝度特性、特に初期の残光輝度特性を有する。

【解決手段】 下記の配合の蓄光性蛍光体。

$$0.015 < \text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 0.05、$$

$$0.4 \leq \text{Dy} / \text{Eu} \leq 2、$$

$$2.02 \leq \text{Al} / (\text{Sr} + \text{Eu} + \text{Dy}) \leq 2.4$$

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 7 7 4 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 3 1 8 0 8]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 2 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都杉並区上荻 1 丁目 1 5 番 1 号 丸三ビル内

氏 名

根本特殊化学株式会社